

Etude par conductimétrie des isothermes 40°C des systèmes ternaires: $M_2\text{HPO}_4\text{-}M'_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($M, M' = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$)

R. Lazrak,* M. Nadifiyine,* B. Tanouti,^{†,1} A. Mokhlisse,* J. Guion,[‡] R. Tenu,[¶]
J. Berthet,[¶] et J. J. Counieux[¶]

*Laboratoire de Chimie Physique, Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, B. P. S15, Université Cadi-Ayyad, Marrakech, Maroc; [‡]Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, B. P. S15, Université Cadi-Ayyad, Marrakech, Maroc; [‡]Laboratoire de Physique du Solide et Energie Solaire, CNRS Parc de Sophia Antipolis, Valbonne Cedex, France; et [¶]Laboratoire de Physico-chimie Minérale II, U. A. CNRS 116, Université Claude Bernard, Lyon Cedex, France

Received March 21, 1995, accepted March 27, 1995

Les équilibres solide-liquide des trois ternaires $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ont été étudiés par mesures conductimétriques à 40°C. Ainsi les isothermes ont été établies et les phases solides présentes à cette température identifiées. Les températures de décomposition des sels doubles $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été déterminées.

Liquid-solid equilibria have been investigated by conductivity measurements at 40°C in the systems $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Isotherms and solid phases present have been determined, as well as the decomposition temperatures of $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. © 1995 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

Compte tenu de leur forte enthalpie de fusion, les hydrates des monohydrogénophosphates de sodium, de potassium et d'ammonium peuvent être utilisés comme matériaux de base pour le stockage de l'énergie calorifique par chaleur latente. Les diagrammes solide-liquide des systèmes binaires $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ont fait l'objet de nombreuses études et leurs diagrammes polythermiques sont connus (1, 2, 3). Malgré les nombreux hydrates que ces systèmes binaires présentent, aucun d'entre eux ne semble pouvoir être utilisé pour la régulation de la température entre 15 et 30°C. Cet intervalle correspond au domaine généralement exigé pour le stockage de l'énergie solaire par chaleur latente, pour des besoins de climatisation domestique ou dans l'agriculture.

Le système ternaire $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a été étudié jusqu'à 25°C (4, 5, 6). Platford (7) a tracé l'isotherme à 25°C du système ternaire $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

¹ To whom correspondence should be addressed.

Le système $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a été étudié par la méthode polythermique visuelle jusqu'à 50°C (8).

En raison du caractère partiel des études effectuées sur ces systèmes ternaires, nous en avons entrepris une investigation systématique pour mettre en évidence des transformations invariantes utilisables pour la régulation de la température entre 15 et 30°C.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Principe de la méthode conductimétrique

La détermination des équilibres solide-liquide de ces trois systèmes a été effectuée à 40°C par des mesures de conductivité électrique dont le principe consiste à ajouter progressivement de petites quantités d'eau à une solution saturée et ceci jusqu'à dissolution complète des sels. Après chaque addition d'eau, et lorsque l'équilibre est atteint, on mesure la conductivité de la phase liquide. La courbe exprimant la variation de la conductivité de la solution en fonction du volume introduit, présente une brisure (point anguleux) à chaque changement de phase et un palier lorsque l'équilibre est invariant (à température et pression constantes). Sur la base de ces mesures et à partir de l'étude de plusieurs mélanges les isothermes sont tracés.

II.2. Dispositifs expérimentaux

Le dispositif expérimental utilisé, pour les mesures de conductivité, comprend un conductimètre Tacussel EBX3 et un cryostat Hubert HS40. L'enceinte de mesure utilisée est constituée d'un tube laboratoire de verre de Pyrex placé dans une jaquette thermostatée. L'agitation dans le tube est assurée par un barreau aimanté. Les manipulations sont pilotées par un ordinateur de type PC Multitronic.

TABLEAU 1
Valeurs de la solubilité à 40°C dans le système Na_2HPO_4 - K_2HPO_4 - H_2O

$X(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$	$Y(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ (g pour 100 g de sels)	$Z(\text{H}_2\text{O})$	Phases solides	
100,00	0,00	180,90	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
95,00	5,00	175,60		
85,00	15,00	148,10		
80,00	20,00	136,50		
75,00	25,00	125,80		
72,50	27,50	115,00		
80,00	20,00	99,10	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
75,00	25,00	100,10		
80,00	20,00	79,80		
70,00	30,00	101,70		
65,00	35,00	101,10	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
62,50	37,50	95,90		
55,00	45,00	92,60		
50,00	50,00	86,95		
45,00	55,00	79,00		
30,00	70,00	60,60		
26,80	73,20	55,20	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4$	
50,00	50,00	43,20		
30,00	70,00	50,80		
26,80	73,20	51,60	} K_2HPO_4	
20,00	80,00	51,10		
17,50	82,50	49,80		
12,50	87,50	49,40	} $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
5,00	95,00	48,80		
0,00	100,00	35,07		
Coordonnées des points invariants obtenus par extrapolation				
<i>R</i>	71,0	29,0	104,0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>S</i>	25,0	75,0	51,4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4$
<i>T</i>	15,0	85,0	48,8	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4$

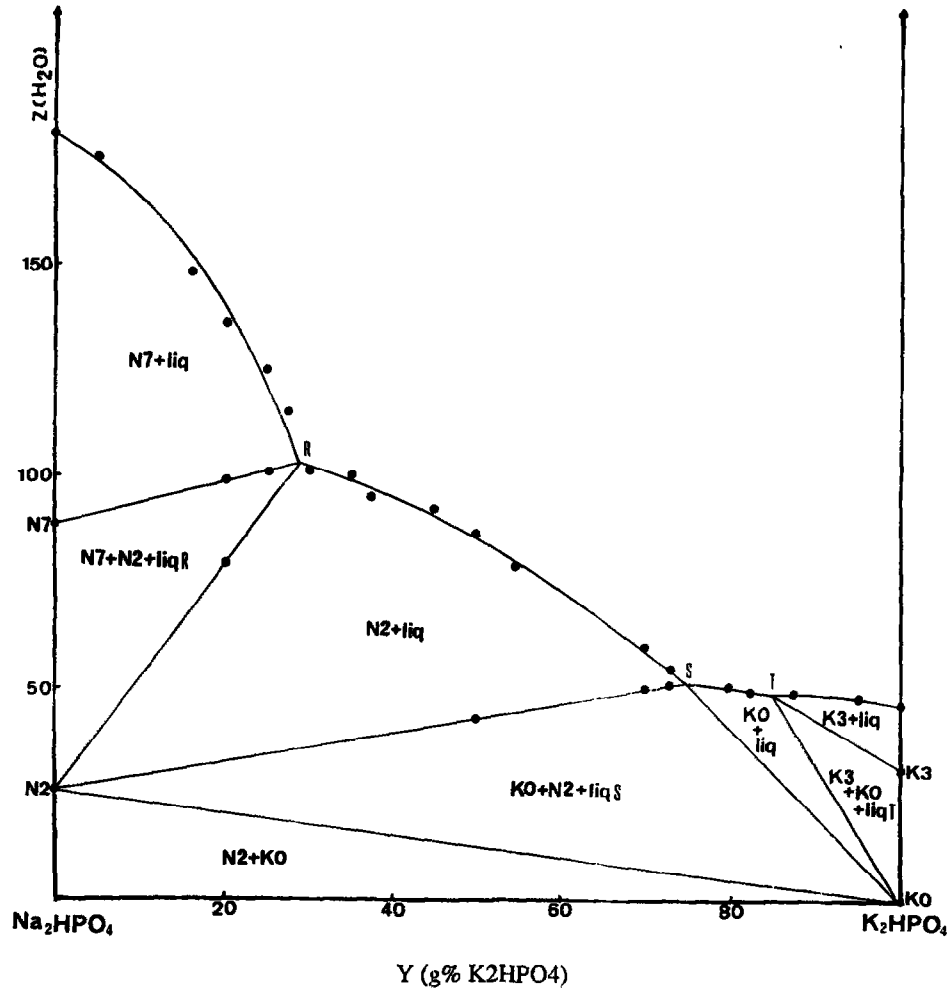


FIG. 1. Isothermes à 40°C du système ternaire $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Les mesures des températures de fusion des hydrates ont été effectuées à l'aide d'un appareil d'analyse thermique à flux constant conçu et réalisé en 1991 au Laboratoire de Physico-chimie Minérale II, URA 116 de l'Université Claude Bernard (Lyon I) et dont le principe est le même que celui décrit dans la Réf. (9).

L'identification des phases solides a été effectuée par diffraction des rayons X.

Les produits de départ utilisés sont des produits Merck pour analyse de pureté au moins égale à 99%. Nous avons utilisé, aussi bien, des hydrates que des anhydres.

II.3. Mode de représentation

Le mode de représentation que nous avons adopté est celui de Jänecke (10) en raison de la simplification qui en résulte dans la représentation et l'exploitation du diagramme.

TABLEAU 2
Identification par RX des phases solides présentes à 40°C

$X(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$	$Y(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$	$Z(\text{H}_2\text{O})$	Phases solides
85,00	15,00	80,12	N2 + N7
85,00	15,00	120,12	N7
70,00	30,00	92,01	N2 + traces de N7
60,00	40,00	72,50	N2 + traces de N7
45,00	55,00	28,50	N2 + K0 + traces de NK5
17,50	82,50	45,01	K0 + traces de NK5
05,00	95,00	27,90	K3 + K0 + NK5

Note. N2: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; N7: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; NK5: $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; K0: K_2HPO_4 ; K3: $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU 3
Valeurs de la solubilité à 40°C dans le système $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$

$X(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$	$Y((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ (g pour 100 g de sels)	$Z(\text{H}_2\text{O})$	Phases solides	
100,00	0,00	180,90	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
94,80	5,20	185,50		
93,00	7,00	176,00		
94,80	5,20	133,00	} $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
93,00	7,00	152,00		
89,90	10,10	156,60		
87,50	12,50	150,90		
80,00	20,00	128,90		
89,90	10,10	177,60		
87,50	12,50	215,60		
85,00	15,00	222,50	} $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
80,00	20,00	257,00		
69,60	30,40	331,70		
60,00	40,00	362,00		
51,80	48,20	371,50		
49,90	50,10	369,00		
40,00	60,00	338,50		
20,00	80,00	228,30		
15,00	85,00	185,20		
10,00	90,00	134,80		
20,00	80,00	101,00	} $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
10,00	90,00	118,50		
7,00	93,00	103,00		
6,00	94,00	78,00	} $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	
5,00	95,00	122,50		
2,50	97,50	124,50		
0,00	100,00	126,20		
Coordonnées des points invariants obtenus par extrapolation				
<i>I</i>	91,8	8,2	162,0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>J</i>	8,5	91,5	120,0	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

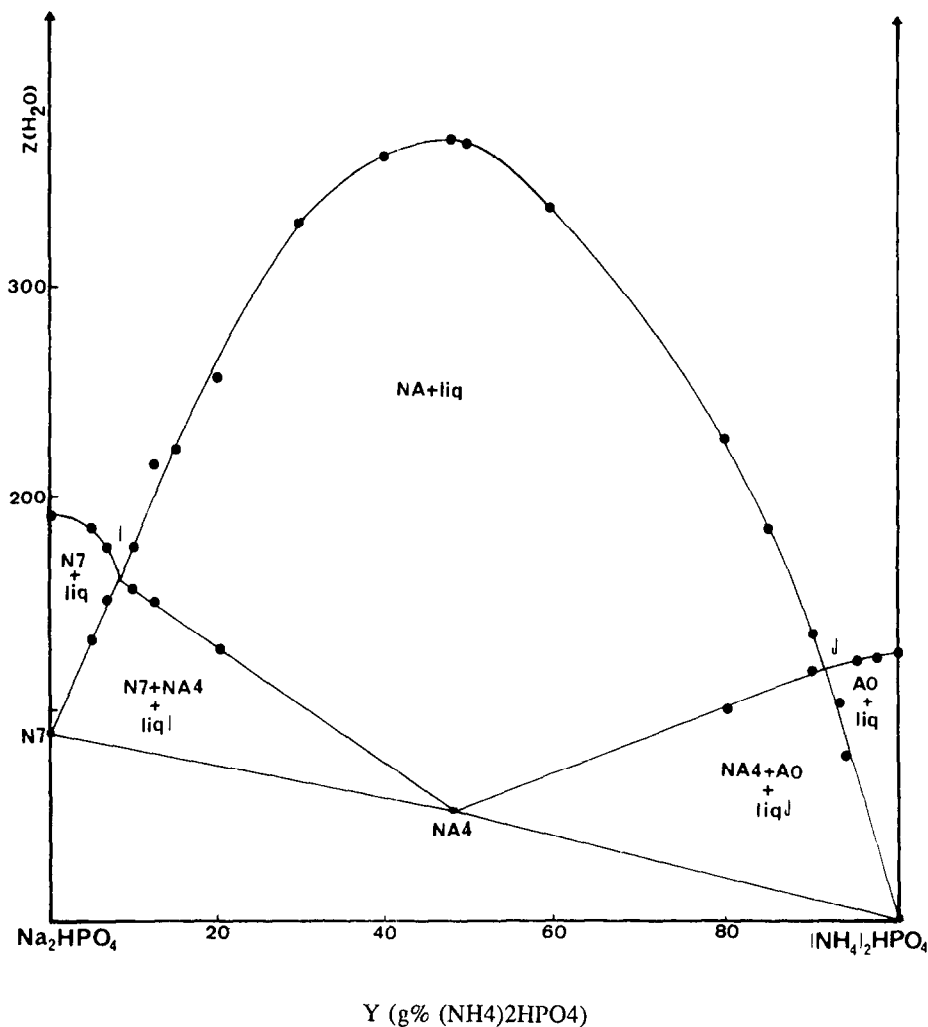


FIG. 2. Isothermes à 40°C du système ternaire Na_2HPO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - H_2O .

Considérons un système ternaire $A-B-\text{H}_2\text{O}$, si M_A , M_B et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ sont respectivement les masses des constituants anhydres A et B et de H_2O , les coordonnées d'un point du système sont définies par les variables suivantes:

$$X = \frac{M_A}{M_A + M_B} \quad Y = \frac{M_B}{M_A + M_B} \quad Z = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_A + M_B}$$

Pratiquement la côte Z représente la masse d'eau ajoutée à 100 g du mélange de sels anhydres.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Système Na_2HPO_4 - K_2HPO_4 - H_2O

(a) *Représentation de l'isotherme 40°C.* Les valeurs de solubilité obtenues à 40°C, pour ce système, sont données dans le tableau 1. Le tracé de l'isotherme corre-

spondante est représenté à la fig. 1. Les mesures conductimétriques n'ont pas permis la détermination de points expérimentaux sur les droites $(K_0 - S)$, $(K_0 - T)$ et $(K_3 - T)$: les phases solides en équilibre avec la solution, dans la zone riche en K_2HPO_4 ($Y > 75\%$) ne décantent pas. Ceci est dû probablement à la présence de l'hydrogénophosphate de potassium anhydre dont la poudre fine se disperse dans la solution.

L'isotherme présente trois points invariants R , S et T et quatre phases solides en équilibre avec la solution: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (N7), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (N2), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K3) et K_2HPO_4 (K0). L'identification des phases solides par diffraction X est donnée au tableau 2. A côté des phases stables des traces d'hydrates métastables ont été mises en évidence dans certains domaines.

(b) *Etude du sel double $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.* Des traces du sel double pentahydraté $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (NK5) ont été détectées dans certains domaines (Tableau 2), ce qui

Valeurs de la solubilité à 40°C dans le système $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$

	$X(\text{K}_2\text{HPO}_4)$	$Y((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ (g pour 100 g de sels)	$Z(\text{H}_2\text{O})$	Phases solides
	100,00	00,00	47,00	} $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	97,50	02,50	46,30	
	95,00	05,00	44,90	
	95,00	05,00	45,50	
	92,50	07,50	44,40	
	91,50	08,50	43,18	
	90,00	10,00	41,50	
	89,00	11,00	40,41	
	88,50	11,50	39,20	
	91,50	08,50	36,50	
	87,30	12,70	39,90	
	87,50	12,50	39,60	} K_2HPO_4
	87,00	13,00	39,60	
	88,50	11,50	32,50	} $\text{K}_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
	87,00	13,00	35,00	
	80,00	20,00	38,70	
	77,50	22,50	37,50	
	75,00	25,00	35,80	
m	86,00	14,00	38,20	} $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
m	82,50	17,50	35,50	
m	80,50	19,50	34,80	
m	80,00	20,00	34,30	
	82,50	17,50	45,10	
	75,00	25,00	60,00	} $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
	74,00	26,00	61,90	
	65,20	34,80	71,00	
	65,00	35,00	67,70	
	60,00	40,00	73,80	
	56,90	43,10	79,40	
	50,40	49,60	84,70	
	50,00	50,00	83,50	
	42,50	57,50	88,60	
	35,10	64,90	95,90	
	31,60	68,40	98,40	
	25,00	75,00	107,00	
	15,00	85,00	113,54	
	10,00	90,00	118,63	
	5,20	94,80	123,11	
	0,00	100,00	126,71	
Coordonnées des points invariants obtenues par extrapolation				
<i>K</i>	88,0	12,0	38,9	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4$
<i>M</i>	87,0	13,0	37,3	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
<i>L</i>	85,0	15,0	41,0	$\text{K}_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Note. m: métastable.

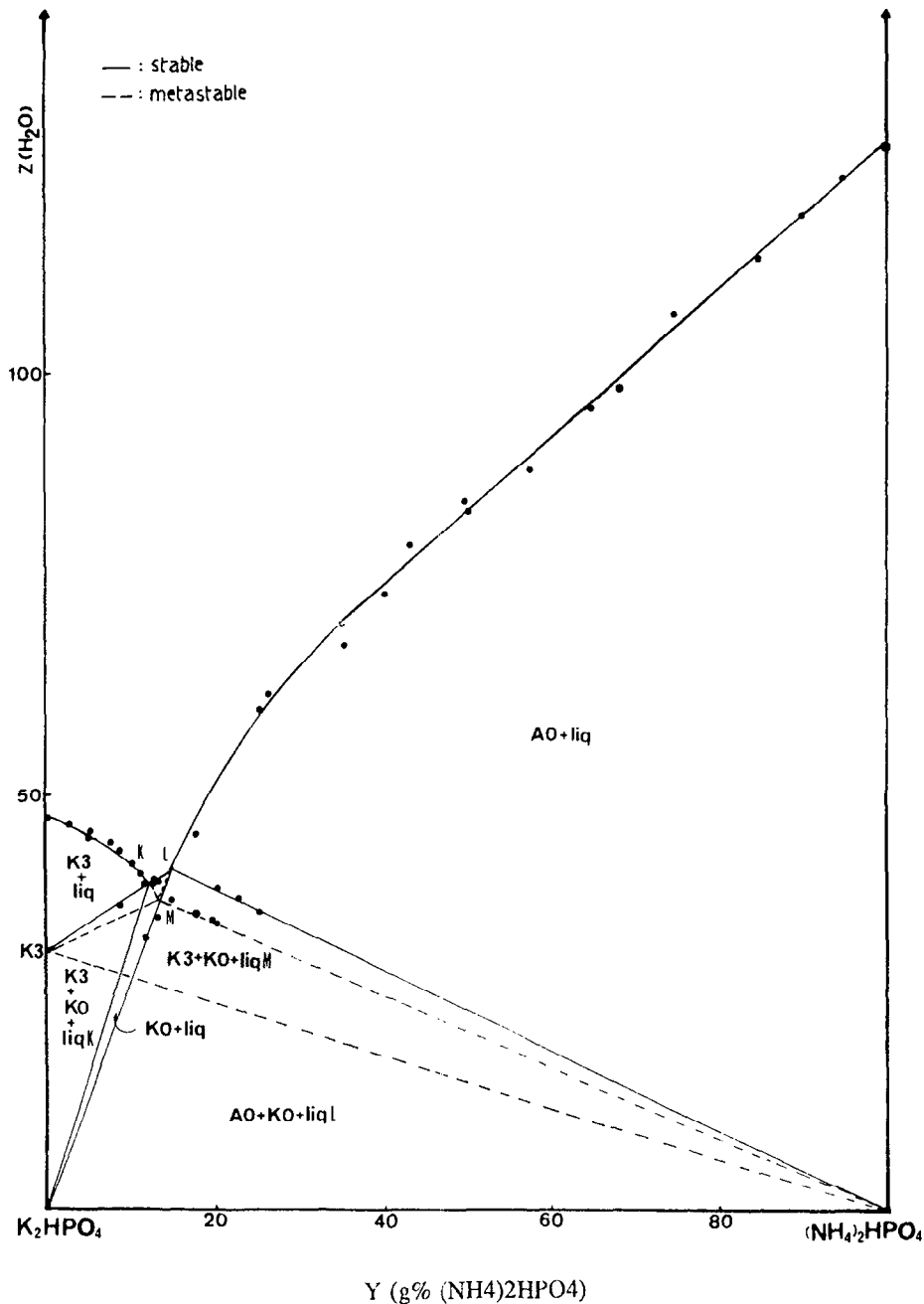


FIG. 3. Isothermes à 40°C du système ternaire K_2HPO_4 -(NH_4) $_2HPO_4$ - H_2O .

nous a amené à préparer ce sel sous forme de poudre afin de le caractériser par analyse thermique différentielle. L'existence de ce sel a déjà été signalée (4, 5). Nous l'avons synthétisé par évaporation lente à 25°C d'une solution saturée dont la composition est située initialement dans le domaine de stabilité du sel NK5 de l'isotherme 25°C (4, 5). La température de fusion du sel, obtenue par analyse thermique à flux constant, est de 39,7°C. Cette température proche de la température de mesure ex-

plique, sans doute, sa présence en faibles quantités dans certaines régions de l'isotherme à 40°C.

III.2. Système Na_2HPO_4 -(NH_4) $_2HPO_4$ - H_2O

Les valeurs de la solubilité sont rassemblées au tableau 3. Le tracé de l'isotherme à 40°C (fig. 2) montre la présence de deux points invariants, I et J, et trois phases solides en équilibre avec la solution, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (N7),

$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (NA4) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ anhydre (AO). Le sel double tétrahydraté (NA4) est en équilibre avec la solution dans un large domaine de composition. Sa température de décomposition mesurée par analyse thermique à flux constant est de 76°C. Elle est inférieure de 3°C à celle rapportée par Terem et Akalan (11).

III.3. Système K_2HPO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - H_2O

Les phases solides qui présentent des équilibres stables avec la solution à cette température sont K_2HPO_4 (K0), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (K3) et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (A0). Toutefois, des équilibres métastables se manifestent lorsque les mélanges sont préparés à partir de A0 et de K3 au lieu de K0. Dans ce cas, seules les phases solides K3 et A0 sont en équilibre avec la solution. Les valeurs de la solubilité sont données dans le tableau 4 et le tracé de l'isotherme est représenté à la Fig. 3. Celle-ci présente deux points invariants K et L (équilibres stables) et un point invariant M traduisant l'équilibre métastable.

IV. CONCLUSION

L'isotherme 40°C pour chacun des systèmes ternaires $M_2\text{HPO}_4$ - $M'_2\text{HPO}_4$ - H_2O ($M, M' = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) a été

établie par méthode conductimétrique. Les phases solides en équilibre avec le liquide ont été caractérisées. Les sels doubles NK5 et NA4 ont fait l'objet d'études par analyse thermique à flux constant: leur température de décomposition sont respectivement 39,7 et 76,0°C.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. L. Magin *et al.*, *J. Nat. Bur. Stand.* **86**, 2 (1981).
2. L. Selva, *Bull. Soc. Chim.*, 261 (1947).
3. W. F. Link, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds," 4th ed., Vol. II, p. N-730, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1965.
4. A. Hammami, Thèse de Doctorat, Lyon, 1989.
5. M. I. Ravich et Z. V. Popova, *Bull. Acad. Sci. URSS Sci. Chim.*, 268 (1942).
6. A. Hammami, R. Tenu, et J. J. Counieux, en "14^{ème} Journées d'Equilibre entre Phases, Montpellier, 1988.
7. R. F. Platford, *J. Chem. Eng. Data* **19**(2), 166 (1974).
8. A. G. Bergman, A. D. Dzuev, et L. V. Oprelenskova, *Zh. Prikl. Khim.* **40**(8), 1838 (1967).
9. R. Cohen-Adad, *Communication à la société chimique de France*, **14B**, 4 1967.
10. E. Jänecke, *Z. Anorg. Chem.* **51**, 132 (1906).
11. N. H. Terem et S. Akalan, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul* **14A**, 128 (1949).